

Messung von Spin-Spin-Korrelationszeiten in paramagnetischen Substanzen mit Hilfe des Mößbauereffektes

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt
von
Werner Bruckner
aus
Coburg

1969

Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York

1978

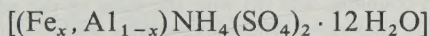
Als Dissertation genehmigt
von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 23. Juli 1969

Dekan: Professor Dr. H. Wegener
Erstberichterstatter: Professor Dr. H. Wegener
Zweitberichterstatter: Professor Dr. E. Mollwo

Sonderdruck aus: Z. Physik 236, 52-69 (1970)

Relaxationsphänomene in Mössbauerspektren von magnetisierten paramagnetischen Substanzen. I



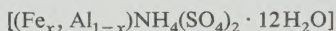
W. BRUCKNER, G. RITTER und H. WEGENER

Physikalisches Institut der Universität Erlangen-Nürnberg

Eingegangen am 10. April 1970



Relaxation Phenomena in Mössbauer Spectra of Magnetized Paramagnetic Substances. I



The Fe^{3+} -spin in alums of type $(\text{Fe}_x, \text{Al}_{1-x})\text{NH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ interacts (i) with the crystal lattice via LS -coupling, and (ii) with the spins of the adjacent Fe^{3+} -ions via magnetic dipole-dipole interaction. These interactions lead to a time fluctuation of the spin direction, characterized by correlation times τ_c and τ'_c of increasing order. The times may be deduced from the ^{57}Fe -Mössbauer spectra of the alums, τ_c from the width, and $\tau'_c \approx \tau_c$ from the position of the hyperfine structure lines. The theoretical interpretation of the Mössbauer spectra is relatively simple, when (i) the spin-lattice interaction gets frozen in, and (ii) a strong applied magnetic field H_a decouples the spins of the Fe^{3+} -ion and the ^{57}Fe -nucleus. The spectra were taken, therefore, at 4.2 °K and $8 \text{ kOe} \leq H_a \leq 54 \text{ kOe}$. According to the $1/r^3$ -dependence of the magnetic dipole-dipole interaction τ_c should be related to x , the Fe-concentration, $\tau_c \cdot x \approx \tau_0 = \text{const}$. For $x \geq 0.5$ our experimental results are in agreement with this rule when $\tau_0 = (1.5 \pm 0.5) \cdot 10^{-9} \text{ s}$. For an alum with $x = 0.26$, however, the observed spectra cannot be explained in terms of temporal spin fluctuations, at least not in the framework of the models which are available now. Here, presumably, the electron spins of adjacent Fe^{3+} -ions are coupled to more or less isolated and, consequently, relatively stationary spin clusters of various sizes, leading to many time independent internal magnetic fields. A treatment of this proposal is in preparation.

Einleitung

In paramagnetischen Eisenverbindungen wird das Magnetfeld am Kernort hauptsächlich von den ungepaarten Elektronen der $3d$ -Schale durch Core-Polarisation erzeugt¹, es unterliegt daher den gleichen zeitlichen Schwankungen wie der Hüllenspin. Ein Maß für diese Schwankungen ist die Hüllenspinkorrelationszeit τ_c . Wenn τ_c vergleichbar ist mit der Kernspinpräzessionszeit, sind Form, Lage und Breite der magnetischen Hyperfeinstrukturlinien besonders stark von den Fluktuationen des inneren Feldes abhängig. Die Hüllenspinkorrelationszeit kann dann aus dem Mössbauerspektrum entnommen werden.

Die vorliegende Arbeit berichtet über Mössbaueruntersuchungen an paramagnetischen Alaunen der Zusammensetzung $(\text{Fe}, \text{Al})\text{NH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot$

1 Watson, R. E., Freeman, A. J.: Phys. Rev. **123**, 2027 (1961).

$12\text{H}_2\text{O}$ mit Fe-Gehalten von 50 und 26 Atomprozent der Metallionen. Der Spin eines Fe-Ions steht in Wechselwirkung mit den Spins der anderen paramagnetischen Ionen und mit dem Kristallgitter. Nach Campbell und De Benedetti² kann die Spin-Gitter-Wechselwirkung des annähernd kugelsymmetrischen Fe^{3+} -Ions bei tiefen Temperaturen ($T \approx 4,2^\circ\text{K}$) vernachlässigt werden. Die mathematische Auswertung der Mössbauerspektren ist verhältnismäßig einfach, wenn ein starkes äußeres Magnetfeld H_a den Kernspin vom Hüllenspin und den Hüllenspin vom elektrischen Kristallfeld entkoppelt. Die Spektren wurden deshalb in Feldern $H_a \geq 8 \text{ kOe}$ aufgenommen. In diesem Fall sind für die zeitlichen Fluktuationen des Hüllenspins nur die Wechselwirkungen mit den anderen paramagnetischen Ionen verantwortlich. Ersetzt man die paramagnetischen Ionen des Kristalls teilweise durch diamagnetische, so kann man die Wechselwirkung zwischen den magnetischen Ionen verringern und dadurch die Spinkorrelationszeit verlängern.

Im paramagnetischen Salz Eisenammoniumalaun $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ lassen sich die Fe^{3+} -Ionen gut durch diamagnetische Al^{3+} -Ionen ersetzen, denn Eisenammoniumalaun und Aluminiumammoniumalaun haben die gleiche Kristallstruktur und ihre Gitterkonstanten unterscheiden sich nach Lipson und Beevers³ um weniger als 1 %.

Messungen am reinen $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ bei tiefen Temperaturen und in starken äußeren Magnetfeldern wurden von Obenshain et al.⁴ und Bruckner et al.⁵ durchgeführt. In dieser Arbeit soll untersucht werden, in welcher Weise sich τ_c ändert, wenn man die Spin-Spin-Wechselwirkung durch Substitution von Fe^{3+} -Ionen durch diamagnetische Al^{3+} -Ionen abschwächt.

Zur theoretischen Behandlung der hier beobachteten charakteristischen Mössbauerspektren wurden von mehreren Autoren verschiedene Modellvorstellungen entwickelt. Eine Zusammenfassung findet man z. B. bei Wickmann und Wertheim⁶ oder Wegener und Ritter⁷. Zur Analyse unserer Meßresultate wollen wir die Rechnungen von Wegener⁸ und van der Woude⁹ verwenden.

2 Campbell, L. E., De Benedetti, S.: Phys. Rev. **167**, 556 (1968).

3 Lipson, H., Beevers, C. A.: Proc. Roy. Soc. (London) **148**, 664 (1935).

4 Obenshain, F. E., Roberts, L. D., Coleman, C. F., Forester, D. W., Thomson, J. O.: Phys. Rev. Letters **14**, 365 (1965).

5 Bruckner, W., Ritter, G., Wegener, H.: Z. Physik **200**, 421 (1967).

6 Wickman, H. H., Wertheim, G. K.: Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy, edit. by V. I. Goldanskii and R. H. Herber. New York-London: Academic Press 1968.

7 Wegener, H., Ritter, G.: Z. Angew. Physik **24**, 270 (1968).

8 Wegener, H.: Z. Physik **186**, 498 (1965).

9 Van der Woude, F.: Thesis, Groningen (1966).

Experimentelles und Meßergebnisse

Die Meßanordnung bestand aus einer konventionellen Mössbauer-apparatur und einem Heliumkryostaten mit supraleitender Spule. Sie ist in¹⁰ ausführlich beschrieben. Am Ort des Resonanzabsorbers konnten bei einer Temperatur von 4,2 °K Magnetfelder bis zu 54 kOe senkrecht zur Absorberebene erzeugt werden. Die Feldhomogenität war über den gesamten Absorber besser als 2%, das Magnetfeld am Ort der Quelle blieb immer kleiner als 1 kOe.

Die Resonanzabsorber bestanden aus polykristallinem Pulver von $(\text{Fe}_x, \text{Al}_{1-x})\text{NH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, das zu Tabletten von 20 mm Durchmesser gepreßt und zwischen zwei Berylliumscheiben gehaltert wurde. Die beiden für die folgenden Messungen benutzten Absorber hatten einen Eisengehalt $x = 0,50 \pm 0,05$ bzw. $x = 0,26 \pm 0,05$ mit einer Flächenbelegung von 20 mg/cm² natürlichem Eisen.* Um den Verlust von Kristallwasser zu verhindern, wurden die Absorber unmittelbar nach der Herstellung in flüssigem Stickstoff aufbewahrt und auch zwischen den einzelnen Messungen nicht über diese Temperatur erwärmt.

Die verwendete γ -Quelle, 27 mCi ⁵⁷Co in Kupfer, ergibt mit einem $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ -Absorber der Flächenbelegung 0,05 mg/cm² ⁵⁷Fe eine Halbwertsbreite der Absorptionslinie von 0,40 mm/s.

1. Absorber mit 50 Atomprozent Eisen

Mit diesem Absorber wurden acht Mössbauerspektren bei äußeren Magnetfeldern zwischen 8 und 54 kOe gemessen. Jedes Spektrum besteht aus vier Hyperfeinstrukturlinien, einem äußeren und einem inneren Paar. Der Abstand der äußeren Linien nimmt bei Erniedrigung des von außen angelegten Feldes H_a weniger stark ab als die Magnetisierung. Mit abnehmender Magnetisierung verbreitern sich die äußeren Linien stark, die inneren kaum. Fig. 1 zeigt vier der gemessenen Spektren. Sie sind den Spektren des reinen Eisenammoniumalauns aus⁵ sehr ähnlich.

Für die Auswertung wurden die gemessenen Spektren mit einer Rechenmaschine (PDP 7) gefittet unter der Annahme, daß sich jedes Spektrum aus vier Lorentzkurven zusammensetzt.** Der Fit liefert Lage, Breite und Höhe der vier Linien (Tabelle). Zum Vergleich sind in der Tabelle auch die entsprechenden Werte für den reinen Eisenammoniumalaun angegeben, die man erhält, wenn man die in⁵ gemessenen Spektren mit dem gleichen Fitprogramm auswertet. Dabei ist zu beachten, daß die

* Für die Herstellung der Absorber und die Analyse des Eisengehaltes danken wir Herrn Dr. M. Scheidel vom Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg.

** Für die Überlassung des Fitprogramms danken wir Herrn Dr. D. Seyboth.

10 Bruckner, W.: Diplomarbeit, Erlangen (1966).

Tabelle. Meßwerte für die Alaune $(\text{Fe}_x, \text{Al}_{1-x})\text{NH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ mit $x=1$ und $x=0,5$ bei $T=4,2^\circ\text{K}$. Der Index a bzw. i kennzeichnet das äußere bzw. innere Liniopaar

$x=0,5$						$x=1$					
H_a kOe	M/M_0	ΔV_a mm/s	ΔV_i mm/s	Γ_a mm/s	Γ_i mm/s	H_a kOe	M/M_0	ΔV_a mm/s	ΔV_i mm/s	Γ_a mm/s	Γ_i mm/s
8	0,285	10,44 $\pm 0,42$	0,831 $\pm 0,085$	11,03 $\pm 3,70$	1,16 $\pm 0,16$	12	0,410	10,86 $\pm 2,25$	1,224 $\pm 0,274$	(5,73)	0,87 $\pm 0,70$
12	0,410	11,50 $\pm 0,26$	1,156 $\pm 0,042$	8,38 $\pm 1,00$	1,06 $\pm 0,20$	18	0,563	12,03 $\pm 0,16$	1,593 $\pm 0,029$	3,75 $\pm 0,60$	0,69 $\pm 0,10$
18	0,563	12,91 $\pm 0,13$	1,570 $\pm 0,036$	5,88 $\pm 0,55$	1,13 $\pm 0,08$	24	0,675	13,33 $\pm 0,08$	1,941 $\pm 0,018$	2,50 $\pm 0,25$	0,47 $\pm 0,08$
24	0,675	13,89 $\pm 0,09$	1,878 $\pm 0,029$	4,13 $\pm 0,40$	0,98 $\pm 0,07$	27,3	0,725	13,85 $\pm 0,07$	2,085 $\pm 0,017$	1,95 $\pm 0,17$	0,39 $\pm 0,07$
30	0,757	14,73 $\pm 0,06$	2,127 $\pm 0,027$	2,85 $\pm 0,20$	0,82 $\pm 0,09$	35,3	0,81	14,82 $\pm 0,04$	2,299 $\pm 0,017$	1,36 $\pm 0,13$	0,38 $\pm 0,05$
40	0,845	15,50 $\pm 0,04$	2,310 $\pm 0,025$	1,76 $\pm 0,10$	0,65 $\pm 0,05$	44,8	0,874	15,50 $\pm 0,03$	2,436 $\pm 0,016$	0,97 $\pm 0,06$	0,36 $\pm 0,05$
48	0,890	15,82 $\pm 0,03$	2,384 $\pm 0,027$	1,47 $\pm 0,12$	0,66 $\pm 0,06$	50	0,898	15,71 $\pm 0,03$	2,517 $\pm 0,025$	1,00 $\pm 0,09$	0,45 $\pm 0,06$
54	0,912	15,95 $\pm 0,03$	2,427 $\pm 0,023$	1,29 $\pm 0,06$	0,61 $\pm 0,04$	53	0,91	15,76 $\pm 0,02$	2,528 $\pm 0,015$	0,84 $\pm 0,05$	0,39 $\pm 0,03$

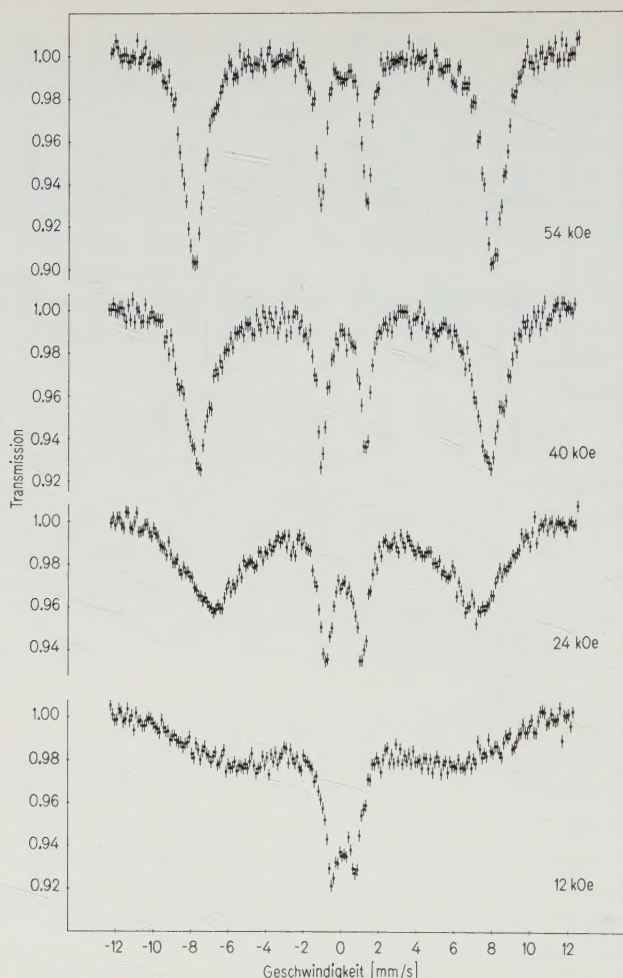


Fig. 1. Mössbauerspektren von $(\text{Fe}_x, \text{Al}_{1-x})\text{NH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ mit $x=0,5$. Die Spektren wurden parallel zu äußeren Feldern $12 \leq H_a \leq 54 \text{ kOe}$ bei $T=4,2^\circ\text{K}$ beobachtet

in⁵ verwendete Quelle mit einem $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ -Absorber mit $0,05 \text{ mg/cm}^2$ ^{57}Fe nur eine Halbwertsbreite der Absorptionslinie von $0,23 \text{ mm/s}$ aufwies.

2. Absorber mit 26 Atomprozent Eisen

Mit diesem Absorber wurden ebenfalls acht Mössbauerspektren bei äußeren Feldern zwischen 8 und 54 kOe aufgenommen, vier davon zeigt Fig. 2. Sie unterscheiden sich wesentlich von denen des Absorbers

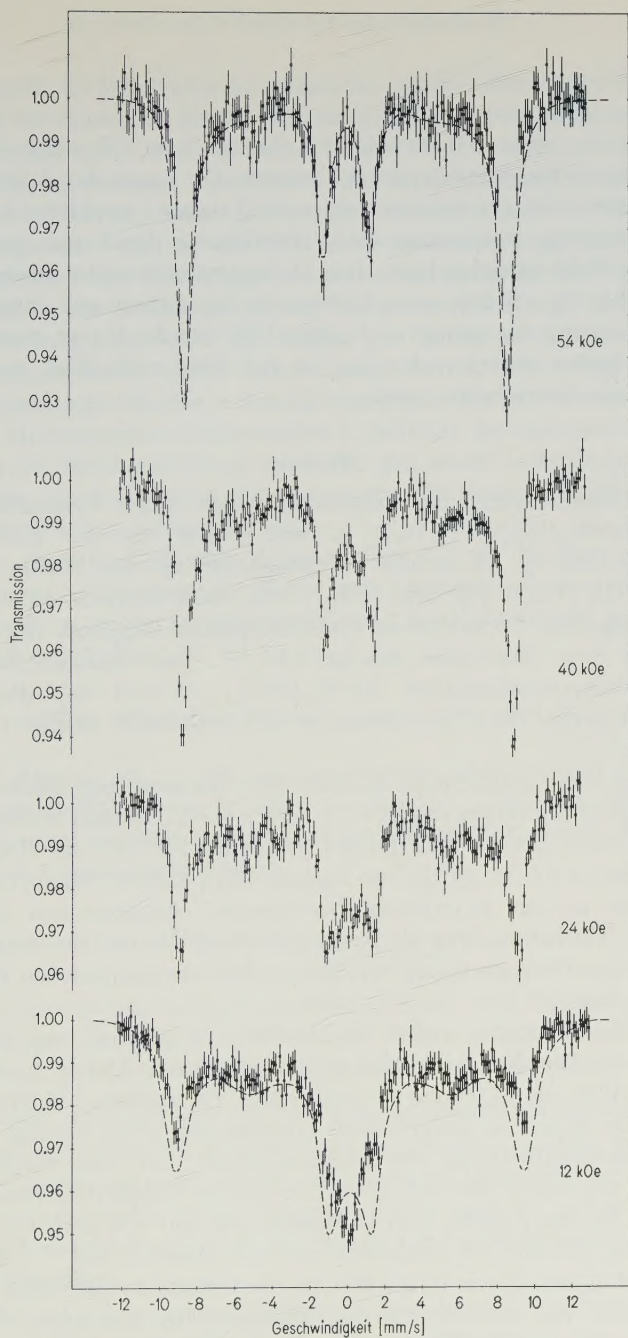


Fig. 2. Mössbauerspektren von $(\text{Fe}_x, \text{Al}_{1-x})\text{NH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ mit $x=0,26$. Die Spektren wurden parallel zu äußeren Feldern $12 \leq H_a \leq 54$ kOe bei $T=4,2$ °K gemessen. Zwei nach dem Spinflipmodell⁹ mit $H_{\text{max}}=595$ kOe, $\Gamma_0=0,62$ mm/s und $\tau_c=5 \cdot 10^{-8}$ s gerechnete Spektren sind gestrichelt eingezeichnet

mit 50 Atomprozent Eisen: Zwischen je einem scharf ausgeprägten äußeren und inneren Linienpaar ist ein schwach strukturiertes Spektrum zu erkennen, dessen Intensität bei abnehmender Magnetisierung auf Kosten des äußeren Linienpaares zunimmt. Die Lagen der Außenflanken der äußeren und der inneren Linien sind nahezu unabhängig von der Magnetisierung, wenn man die Verschiebung durch das von außen angelegte Feld berücksichtigt. Die Halbwertsbreite der äußeren Linien beträgt bei $H_a = 54$ kOe etwa 0,68 mm/s. Sie nimmt mit abnehmender Magnetisierung nur wenig zu; dagegen füllt sich der Raum zwischen den inneren Linien immer mehr aus, so daß diese schließlich nicht mehr getrennt zu unterscheiden sind.

Theorie

Die Elementarzelle des paramagnetischen Salzes Eisenammoniumalaun $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ ist ein Würfel mit der Kantenlänge $(12,293 \pm 0,002) \text{ \AA}$. Sie enthält vier Eisenionen auf den Plätzen $(0, 0, 0)$, $(0, 1/2, 1/2)$, $(1/2, 0, 1/2)$ und $(1/2, 1/2, 0)$. Jedes Eisenion ist von einem nahezu regulären Oktaeder aus Wassermolekülen umgeben. Der Abstand zwischen zwei Eisenionen beträgt $8,65 \text{ \AA}^3$. Das diamagnetische Salz Aluminiumammoniumalaun $\text{AlNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ hat die gleiche Kristallstruktur. Die Kantenlänge der Elementarzelle beträgt $(12,215 + 0,002) \text{ \AA}^3$.

Das mittlere magnetische Moment pro Eisenion folgt nach Henry¹¹ einer Brillouinfunktion mit $S=5/2$ und $g=-2$. Daraus schließt man, daß das Eisen als dreifach positiv geladenes Ion mit der Elektronenkonfiguration $KL 3s^2 3p^6 3d^5$ im Zustand $^6S_{5/2}$ auftritt. Magnetisierungsmessungen an mit Aluminium „verdünnten“ Alaunen sind uns nicht bekannt. Wir nehmen für die Analyse an, daß das mittlere magnetische Moment pro Eisenion in den verdünnten Alaunen der gleichen Brillouinfunktion folgt.

Auf das Eisenion wirken Kristallfelder trigonaler und kubischer Symmetrie. Die Kristallfeldaufspaltung ist nach Meijer¹² insgesamt nicht größer als $0,150 \text{ cm}^{-1}$ und kann in äußeren Magnetfeldern $H_a \gtrsim 8$ kOe gegen die magnetische Aufspaltung vernachlässigt werden.

Die Wechselwirkung der Elektronenhülle mit dem magnetischen Moment des Kerns läßt sich durch ein inneres Magnetfeld beschreiben, dessen Richtung parallel zum Hüllenspin ist. Ein von außen angelegtes Magnetfeld addiert sich unabgeschirmt zum inneren Feld^{1, 5}. In starken äußeren Magnetfeldern $H_a \gtrsim 8$ kOe ist die Präzession des Hüllenspins S um H_a sehr viel schneller als die Präzession des Kernspins I um die

¹¹ Henry, W. E.: Phys. Rev. **88**, 559 (1952).

¹² Meijer, P. H. E.: Physica **17**, 899 (1951).

Resultierende aus äußerem und innerem Magnetfeld. Der Kern empfindet daher nur die Komponente von H_i , die in Richtung des äußeren Feldes (=z-Richtung) weist. Das wirksame innere Feld ist dann proportional zu S_z . Da bei unseren Messungen die in z-Richtung ausgesandten γ -Quanten beobachtet wurden, treten im Spektrum nur die vier Kern- γ -Übergänge mit $|\Delta m|=1$ mit den relativen Intensitäten 3:1:1:3 auf.

Infolge der Wechselwirkungen zwischen den paramagnetischen Ionen ändert sich S_z im Laufe der Zeit (die temperaturabhängige Spin-Gitter-Wechselwirkung kann bei 4 °K und den hier betrachteten Konzentrationen paramagnetischer Ionen vernachlässigt werden²). Als Maß für die Spinschwankungen werden – von den einzelnen Autoren auf verschiedene Weise – Hüllenspinkorrelationszeiten τ_c definiert. Sie sind um so kürzer, je stärker die Wechselwirkung des Spins mit seiner Umgebung ist und beschreiben gleichzeitig die Schwankungen des inneren Feldes, das ja immer parallel zum Hüllenspin ist.

Unter dem Einfluß eines Magnetfeldes H_i am Kernort wird die Energie eines γ -Übergangs des Kerns vom angeregten Zustand a mit der Quantenzahl m_a in den Grundzustand g mit der Quantenzahl m_g um den Betrag ΔE verschoben:

$$\Delta E = -(m_a \mu_a / j_a - m_g \mu_g / j_g) \cdot H_i = -v(m_a, m_g) \cdot H_i. \quad (1)$$

μ_a, m_a, j_a bzw. μ_g, m_g, j_g sind das magnetische Moment und die Drehimpulsquantenzahlen von a bzw. g . Aus der quantenmechanischen Unschärferelation erhält man als charakteristische Zeit, die zur Beobachtung dieser Energie notwendig ist:

$$t(m_a, m_g) = \frac{\hbar}{v(m_a, m_g) \cdot H_i}. \quad (2)$$

Da diese Zeit von den m -Quantenzahlen abhängt, sind die Auswirkungen von zeitlichen Änderungen des inneren Feldes auf die einzelnen HfS-Linien eines Mössbauerspektrums im allgemeinen verschieden.

Für zwei Grenzfälle läßt sich das Mössbauerspektrum sofort angeben:

(1) Bei sehr schnellen Hüllenspinschwankungen $\tau_c \ll t(m_a, m_g)$ ist für die Hyperfeinstrukturaufspaltung der zeitliche Mittelwert des inneren Feldes verantwortlich. Dieses Verhalten findet man bei fast allen paramagnetischen und magnetisch geordneten Eisenverbindungen und beim metallischen Eisen.

(2) Bei sehr langsamen Hüllenspinschwankungen $\tau_c \gg t(m_a, m_g)$ besteht das Mössbauerspektrum aus einer Überlagerung von je einem magnetischen HfS-Spektrum zu jedem möglichen Wert des inneren Feldes. Die Intensitäten der einzelnen Teilspektren sind zur Wahrschein-

lichkeit des Auftretens des entsprechenden Feldwertes proportional. Derartig große Korrelationszeiten treten nur auf, wenn die Wechselwirkung des Hüllenspins mit seiner Umgebung verhältnismäßig gering ist, z. B. in magnetisch stark verdünnten Substanzen bei tiefen Temperaturen (vgl. ²).

Die hier gemessenen Spektren lassen sich keinem der beiden Grenzfälle zuordnen. Man kann sie jedoch beschreiben, wenn man annimmt, daß die Hüllenspinkorrelationszeit τ_c vergleichbar ist mit $t(m_a, m_g)$. Zur Analyse unserer Meßergebnisse wollen wir die Rechnungen von Wegener⁸ und van der Woude⁹ verwenden.

Wegener⁸ betrachtet ein paramagnetisches Atom in einem Kristallgitter. Der Kristall befindet sich in einem von außen angelegten Magnetfeld H_a in z -Richtung, welches so stark ist, daß das innere Feld auf den Kern nur mit seiner z -Komponente wirkt. Wegen der Wechselwirkung mit den übrigen Gitterbausteinen — insbesondere mit den Spins der anderen paramagnetischen Atome — vollführt der Hüllenspin zeitliche Schwankungen. Wenn die Wechselwirkung des Spins mit seiner Umgebung mindestens so stark ist wie die Hyperfeinstrukturwechselwirkung zwischen der Hülle und dem magnetischen Moment des Kerns, dann ist das effektive Magnetfeld am Kernort durch den quantenmechanischen Erwartungswert $\langle A, t | S_z | A, t \rangle$ der z -Komponente des Hüllenspins bestimmt, gebildet mit dem zeitabhängigen Zustandssymbol $|A, t\rangle$ des betrachteten Atoms A . Da dieser Erwartungswert im Laufe der Zeit alle Werte zwischen $+S$ und $-S$ durchläuft, nimmt auch das innere Feld kontinuierlich alle Werte zwischen $+H_{\max}$ und $-H_{\max}$ an.

Mit der zeitabhängigen Abweichung

$$\Delta S(t) = \langle A, t | S_z | A, t \rangle - \overline{\langle A, t | S_z | A, t \rangle} \quad (3)$$

des momentanen Erwartungswertes von seinem Mittelwert werden zwei Korrelationszeiten τ_c und τ'_c definiert:

$$\begin{aligned} \int_0^\infty dt \overline{\Delta S(0) \cdot \Delta S(t)} &= \overline{\Delta S(0)^2} \cdot \tau_c \\ \int_0^\infty dt_1 \int_0^\infty dt_2 \overline{\Delta S(0) \cdot \Delta S(t_1) \cdot \Delta S(t_2)} &= \overline{\Delta S(0)^3} \cdot \tau'_c{}^2. \end{aligned} \quad (4)$$

Der Querstrich bedeutet die Ensemblemittelwertbildung. Für Korrelationszeiten $\tau_c \approx \tau'_c$, die nicht merklich größer als $t(m_a, m_g)$ aus (2) sind, läßt sich das Mössbauerspektrum berechnen. Man erhält sechs durch m_a und m_g charakterisierte Linien mit Lorentzform. Sie zeigen eine anomale Verschiebung δ aus der — dem Mittelwert des inneren Feldes entsprechenden — „Normallage“ sowie eine zusätzliche Linienverbrei-

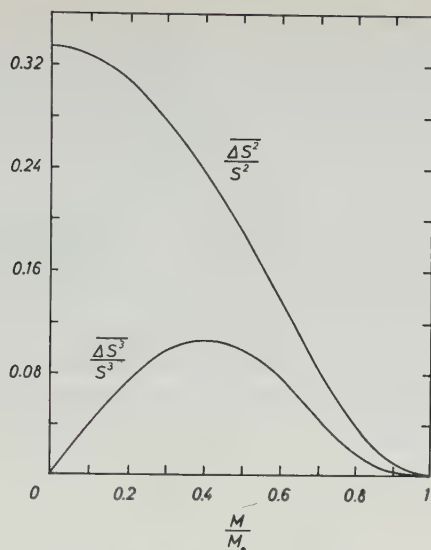


Fig. 3. Die Schwankungsgrößen $\overline{\Delta S^2}/S^2$ und $\overline{\Delta S^3}/S^3$ nach ⁷ als Funktion der Magnetisierung

terung γ (vgl. ⁷):

$$\begin{aligned} \delta &= 2v^3(m_a, m_g) \cdot \frac{\overline{\Delta S^3}}{S^3} \cdot H_{\max}^3 \cdot \tau_c'^2 / 3\hbar^2 \\ \gamma &= v^2(m_a, m_g) \cdot \frac{\overline{\Delta S^2}}{S^2} \cdot H_{\max}^2 \cdot \tau_c / \hbar. \end{aligned} \quad (5)$$

Bei gegebener Korrelationszeit τ_c bzw. τ_c' werden Linienbreite und Linienlage entscheidend bestimmt durch die Schwankungsgrößen $\overline{\Delta S^2}$ und $\overline{\Delta S^3}$. Zu ihrer Berechnung benötigt man die Wahrscheinlichkeit $w(\langle S_z \rangle)$, den Erwartungswert $\langle S_z \rangle$ vorzufinden. Macht man wie in ⁷ die Annahme, daß $w(\langle S_z \rangle)$ durch einen Boltzmannfaktor bestimmt und $\ln w(\langle S_z \rangle)$ folglich eine lineare Funktion der Energie ist, so erhält man $\overline{\Delta S^2}$ und $\overline{\Delta S^3}$ als Funktion der Magnetisierung (Fig. 3).

Van der Woude⁹ überträgt das stochastische Spinflipmodell von Anderson¹³ auf den Mössbauereffekt. In diesem Modell wird die Annahme gemacht, der Hüllenspin habe in einem starken äußeren Magnetfeld $2S+1$ diskrete Einstellmöglichkeiten und springe unter dem Einfluß der Wechselwirkung mit seiner Umgebung zwischen diesen hin und her. Die Spinflips sollen in unendlich kurzer Zeit erfolgen. Das innere Feld wirkt auf den Kern wieder nur mit seiner z-Komponente, die hier aber

13 Anderson, P. W.: J. Phys. Soc. Japan **9**, 316 (1954).

genau $2S+1$ diskrete Werte annehmen kann. Van der Woude beschreibt die Übergänge zwischen den Hüllenspineinstellungen durch magnetische Dipolwechselwirkung, so daß sich S_z immer nur um 1 ändert.

Für das Spektrum $I(\omega)$ der γ -Strahlung ergibt sich dann:

$$I(\omega) = -\sum_r K_r \cdot \operatorname{Re}(W \cdot \mathfrak{U}^{-1} \cdot \mathbf{1}). \quad (6)$$

Der Index r bezeichnet die einzelnen, von den m -Quantenzahlen des Kerns abhängigen γ -Übergänge mit den relativen Intensitäten K_r . Der für $S=5/2$ sechsdimensionale Vektor $W=(s^5, s^4, s^3, s^2, s^1, 1)$ enthält als Komponenten die relativen Wahrscheinlichkeiten, die Hüllenspineinstellungen $S_z=5/2$ bis $S_z=-5/2$ vorzufinden. Dabei ist $s=\exp(\Delta E/kT)$ mit ΔE =Energiedifferenz zwischen zwei benachbarten Hüllenspineinstellungen. $\mathbf{1}$ ist der Vektor $(1, 1, 1, 1, 1, 1)$ und $\mathfrak{U}$ die Matrix:

$$\begin{pmatrix} a_{11} & 5\Omega & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 5s\Omega & a_{22} & 8\Omega & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 8s\Omega & a_{33} & 9\Omega & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 9s\Omega & a_{44} & 8\Omega & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 8s\Omega & a_{55} & 5\Omega \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 5s\Omega & a_{66} \end{pmatrix} \quad (7)$$

mit den Diagonalelementen:

$$\begin{aligned} a_{11} &= i(\omega_1^r - \omega) - \Gamma_0 - 5\Omega \\ a_{22} &= i(\omega_2^r - \omega) - \Gamma_0 - (5s + 8)\Omega \\ a_{33} &= i(\omega_3^r - \omega) - \Gamma_0 - (8s + 9)\Omega \\ a_{44} &= i(\omega_4^r - \omega) - \Gamma_0 - (9s + 8)\Omega \\ a_{55} &= i(\omega_5^r - \omega) - \Gamma_0 - (8s + 5)\Omega \\ a_{66} &= i(\omega_6^r - \omega) - \Gamma_0 - 5s\Omega. \end{aligned}$$

$\omega_1^r, \dots, \omega_6^r$ bezeichnen die Eigenfrequenzen des γ -Überganges r bei den sechs verschiedenen inneren Feldern, die zu den sechs Einstellmöglichkeiten des Hüllenspins $5/2$ gehören. Die Zahlen 5, 8, 9, 8, 5 sind proportional zu den Quadraten der Clebsch-Gordan-Koeffizienten für magnetische Dipolübergänge eines Systems mit dem Spin $5/2$, ihr Mittelwert ist 7. Die Größe Ω charakterisiert die Flipfrequenz des Hüllenspins. Van der Woude definiert als Korrelationszeit

$$\tau_c = \frac{1}{7 \cdot (s+1) \cdot \Omega}. \quad (8)$$

Mit diesem Modell lassen sich Mössbauerspektren für beliebige Korrelationszeiten berechnen. Van Zorge et al.¹⁴ haben gezeigt, daß das

14 Zorge, B. C. van, Caspers, W. J., Dekker, A. J.: Phys. stat. sol. **18**, 761 (1966).

Spinflipmodell für kurze Korrelationszeiten τ_c einen formal ähnlichen Ausdruck für das Mössbauerspektrum liefert wie die Rechnung von Wegener: Man erhält ebenfalls Lorentzlinien, die aus der dem Mittelwert des inneren Feldes entsprechenden Normallage verschoben sind und eine zusätzliche Verbreiterung zeigen.

Zur Berechnung von $I(\omega)$ nach (6) muß $\mathfrak{A}$ invertiert werden. Wegen der einfachen Gestalt von $\mathfrak{A}$ nach (7) läßt sich die Inversion weitgehend von Hand durchführen. Dadurch bleibt die Rechenzeit auf einer CDC 3300 für ein Vierlinienspektrum mit 260 Kanälen unter 3 min.*

Auswertung der Meßergebnisse

Die Mössbauerspektren der Alaune mit 50 bzw. 26 Atomprozent Eisengehalt sind qualitativ verschieden. Wir behandeln sie deshalb nacheinander.

1. Absorber mit 50 Atomprozent Eisen

Die Spektren dieses Absorbers können — ebenso wie die des reinen Eisenammoniumalauns — mit der Theorie von Wegener⁸ beschrieben werden. Dazu benötigt man den Sättigungswert $H_{\max}$ des inneren Magnetfeldes. In⁵ wurde für den reinen Eisenammoniumalaun gezeigt, daß inneres und äußeres Magnetfeld antiparallel zueinander stehen und daß keine meßbare Abschirmung des äußeren Feldes erfolgt. Wir nehmen an, daß diese beiden Fakten auch für mit Aluminium verdünnte Alaune zutreffen. Dann erhält man aus dem Abstand des inneren Linienpaares, der im Gegensatz zu dem des äußeren durch die Hüllenspinschwankungen nicht meßbar beeinflußt wird, für den Alaun mit 50 Atomprozent Eisen im Rahmen der Meßgenauigkeit denselben $H_{\max}$ -Wert wie für den reinen Eisenammoniumalaun, $H_{\max} = (595 \pm 10)$ kOe.

Linienabstände. Die Fig. 4a und b zeigen die allein vom inneren Magnetfeld verursachten Aufspaltungen ΔV_i^* des inneren und ΔV_a^* des äußeren Linienpaares für den in⁵ gemessenen reinen Eisenammoniumalaun und für den Absorber mit 50 Atomprozent Eisen. Um sie zu erhalten, wurde zu den gemessenen Aufspaltungen noch eine dem äußeren Feld entsprechende Aufspaltung addiert. Man sieht, daß die Abstände der inneren Linien bei beiden Absorbern proportional zur makroskopischen Magnetisierung der Probe sind. Die Abstände der äußeren Linien dagegen sind größer, als es dem zur Magnetisierung proportionalen zeitlichen Mittelwert des inneren Feldes entspricht. Aus ihnen wurden Korrelationszeiten τ_c nach⁸ berechnet. Sie sind in Fig. 5a als Funktion der Magnetisierung aufgetragen.

* Wir danken Herrn H. Spiering für seine Unterstützung beim Programmieren.

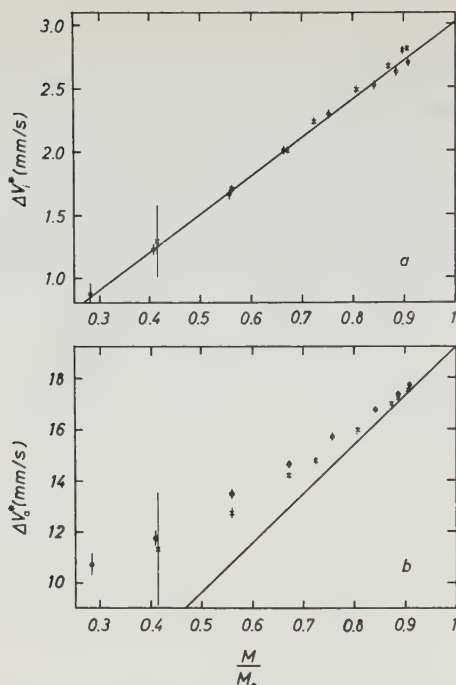


Fig. 4a u. b. Die allein vom inneren Magnetfeld verursachten Aufspaltungen ΔV^* des inneren (a) und des äußeren Linienpaares (b) in Abhängigkeit von der Magnetisierung ($\times$: $x=1$, $\circ$: $x=0,5$). Eingezeichnet sind die Geraden $\Delta V^* \sim M/M_0$ für $H_{\max} = 595$ kOe

Halbwertsbreiten. Die gemessenen Halbwertsbreiten der äußeren Linien des Absorbers mit 50 Atomprozent Eisen und des reinen Eisenammoniumalauns setzen sich zusammen aus der durch zeitliche Fluktuationen des Hüllenspins hervorgerufenen Verbreiterung γ und der „Restbreite“ Γ_0 :

$$\Gamma = 2\gamma + \Gamma_0. \quad (9)$$

Um die Korrelationszeit τ_c aus γ zu berechnen, wurden die folgenden Restbreiten verwendet: $\Gamma_0(50\%) = (0,65 \pm 0,05)$ mm/s und $\Gamma_0(100\%) = (0,45 \pm 0,05)$ mm/s.

Diese Γ_0 -Werte sind die aus verschiedenen Spektren ermittelten Breiten der inneren Linien einschließlich Schichtdickenkorrekturen nach Margulies und Ehrman¹⁵. Γ_0 ist wesentlich größer als die doppelte natürliche Linienbreite. Wenn diese Verbreiterung durch zeitunabhängige

¹⁵ Margulies, S., Ehrman, J. R.: Nuclear Instr. and Methods **12**, 131 (1961).

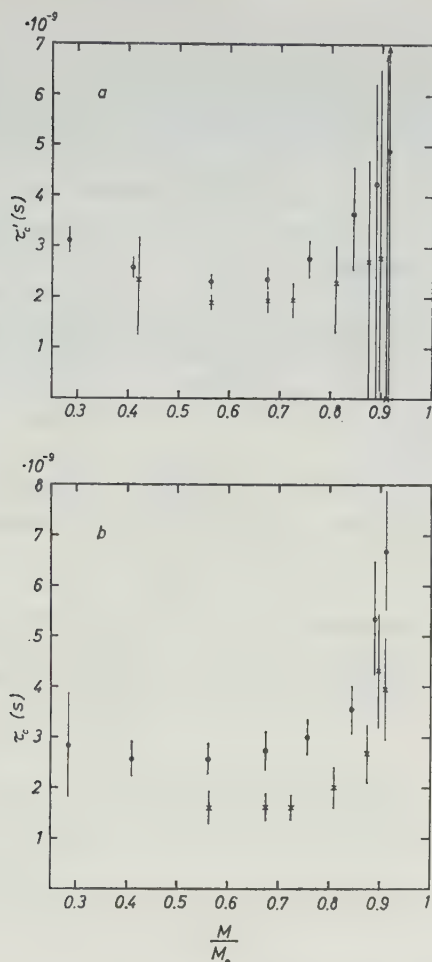


Fig. 5a u. b. Nach ⁸ berechnete Korrelationszeiten als Funktion der Magnetisierung ($\times$: $x=1$, $\circ$: $x=0.5$). a τ_c aus den Abständen ΔV der äußeren Linien. b τ_c aus den Halbwertsbreiten Γ der äußeren Linien. Der eingezeichnete Fehler ist die Summe aus dem statistischen Fehler nach dem Rechenmaschinenfit und dem Fehler, der bei der Bestimmung von $H_{\max}$ (in a) und Γ_0 (in b) auftritt

örtlich verschiedene magnetische Hyperfeinwechselwirkung hervorgerufen würde, wäre Γ_0 für die äußeren Linien größer als für die inneren. Die Spektren des Absorbers mit 26 Atomprozent Eisen zeigen jedoch, daß äußere und innere Linien gleichbreit sind, daß dort also keine magnetischen Verbreiterungen vorliegen. Wir vermuten deshalb, daß auch die Alaune mit 100 und 50 Atomprozent Eisen keine solchen Verbrei-

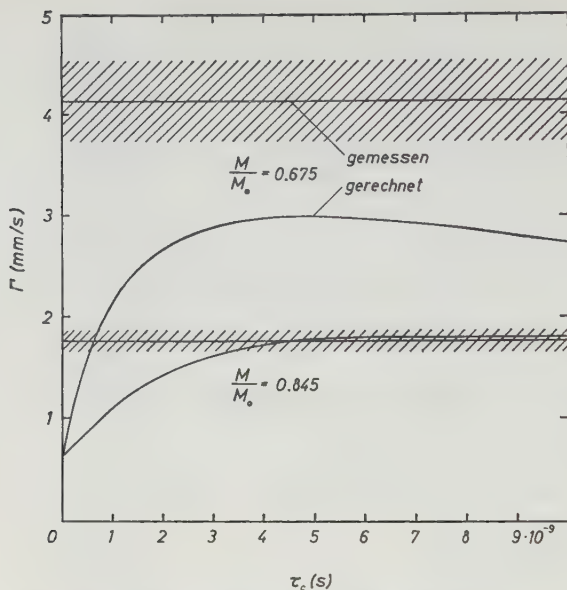


Fig. 6. Nach dem Spinflipmodell⁹ mit $\Gamma_0 = 0,65$ mm/s berechnete Halbwertsbreiten Γ der äußeren Linien für $M/M_0 = 0,845$ und $0,675$ als Funktion der Korrelationszeit τ_c . Zum Vergleich sind für den Alaun mit $x = 0,5$ die gemessenen Werte von Γ mit ihrem statistischen Fehler eingezeichnet

terungen zeigen. — Der Unterschied von $\Gamma_0(50\%)$ und $\Gamma_0(100\%)$ rührt daher, daß die Spektren mit Quellen verschiedener Linienbreite gemessen wurden.

Die unter diesen Voraussetzungen aus den Halbwertsbreiten der äußeren Linien nach⁸ berechneten Korrelationszeiten τ_c sind in Fig. 5b über der Magnetisierung aufgetragen.

Die Halbwertsbreiten der inneren Linien des Absorbers mit 50 Atomprozent Eisen nehmen ebenfalls mit abnehmender Magnetisierung etwas zu. Da sich diese Linien bei den kleinen Magnetisierungen stark überlappen, sind die aus dem Fit erhaltenen Linienbreiten nicht sehr zuverlässig. Deshalb wurden aus ihnen keine Korrelationszeiten berechnet.

Wendet man das Spinflipmodell⁹ auf die Messungen an den Alaunen mit 100 und 50 Atomprozent Eisen an, so erhält man bei großen Magnetisierungen ($M/M_0 \gtrsim 0,75$) Korrelationszeiten der gleichen Größenordnung wie aus der Analyse nach Wegener. Die großen Halbwertsbreiten der äußeren Linien können jedoch im Rahmen des Spinflipmodells mit keiner Korrelationszeit τ_c beschrieben werden, wie Fig. 6 für $M/M_0 = 0,675$ zeigt.

2. Absorber mit 26 Atomprozent Eisen

Die folgende Analyse der Mössbauerspektren wird ergeben, daß die Hüllenspinkorrelationszeiten $\tau_c \approx 5 \cdot 10^{-8}$ s und damit merklich größer als die in (2) definierten Kernspinpräzessionszeiten $t(m_a, m_g)$ sind. Wegen (5) sind die Rechnungen von Wegener hier nicht mehr anwendbar. Das Spinflipmodell⁹ gestattet aber, die Messungen qualitativ zu beschreiben.

Auf den Mössbauerkern wirken im zeitlichen Wechsel sechs verschiedene innere Felder, die zu den sechs Hüllenspineigenwerten $S_z = -5/2, \dots, S_z = +5/2$ proportional sind. Die relative Wahrscheinlichkeit eines jeden inneren Feldes ist gegeben durch den Boltzmannfaktor der entsprechenden Hüllenspineinstellung im von außen angelegten Feld. Man beobachtet wieder vier γ -Übergänge; jeder γ -Übergang führt aber nun zu sechs Mössbauerlinien entsprechend den sechs verschiedenen inneren Feldern.

Die im gemessenen Spektrum auftretenden „äußeren“ Linien gehören zu den Kern-Übergängen $m_a = \pm 3/2 \rightarrow m_g = \pm 1/2$ im inneren Magnetfeld der wahrscheinlichsten Hüllenspineinstellung $S_z = -5/2$. Die gleichen γ -Übergänge erzeugen bei $S_z = -3/2$ das „mittlere“ Linienpaar und bei den S_z -Werten $-1/2$ bis $+5/2$ noch vier weitere Linienpaare, die wegen ihrer geringen Intensität im Spektrum nicht mehr getrennt erkennbar sind.

Das „innere“ Linienpaar wird von den Kern- γ -Übergängen $m_a = \pm 1/2 \rightarrow m_g = \mp 1/2$ im Feld der Spineinstellung $S_z = -5/2$ erzeugt. Die fünf weiteren Linienpaare dieser Kernübergänge sind ebenfalls nicht aufgelöst, füllen aber bei abnehmender Magnetisierung immer stärker den Raum zwischen den inneren Linien aus. Mit abnehmender Magnetisierung nimmt die Intensität der zu $S_z = -5/2$ gehörenden vier Linien ab, die der übrigen 20 Linien nimmt zu. Weil die Hüllenspinkorrelationszeit nicht unendlich lang ist, sind alle beobachteten Linien noch verschoben, verbreitert und zum Teil asymmetrisch.

Um $I(\omega)$ nach (7) zu berechnen, müssen die Elemente der $\mathfrak{U}$ Matrix (8) festgelegt werden. Die Übergangsfrequenzen ω_1^* bis ω_6^* hängen vom maximalen Wert des inneren Feldes $H_{\max}$ ab, für den in Anlehnung an den Absorber mit 50 Atomprozent Eisen 595 kOe eingesetzt wurde. Für Γ_0 wurde der Wert 0,62 mm/s angenommen.

In Fig. 2 sind zwei der berechneten Mössbauerspektren in die entsprechenden gemessenen Spektren eingezeichnet. Die Flipfrequenz $\Omega = 1/[\gamma \cdot (s+1) \cdot \tau_c]$ wurde so gewählt, daß die Rechnung die gemessenen Abstände des äußeren und inneren Linienpaares möglichst gut wiedergibt. Die τ_c -Werte liegen für alle gemessenen Spektren bei $(5 \pm 2) \cdot 10^{-8}$ s und sind damit rund 10mal größer als die in Fig. 5 angegebenen Korrelationszeiten der eisenreichen Alaune.

Die berechneten Spektren beschreiben allerdings die Messungen in einigen Punkten nicht richtig:

a) Die Linien des äußeren Paares sind in der Messung wesentlich asymmetrischer und schmaler als in der Rechnung, obwohl $\Gamma_0 = 0,62$ mm/s die untere Grenze der mit den gemessenen Spektren noch verträglichen Halbwertsbreiten ist.

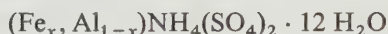
b) Die Linien des mittleren Paares sind, besonders bei großen Werten der Magnetisierung, in den gemessenen Spektren stärker ausgeprägt als in den gerechneten.

c) Bei kleinen äußeren Magnetfeldern tritt im Zentrum der gemessenen Spektren eine breite Linie auf, die von der Rechnung nicht wiedergegeben wird.

Die aufgezählten Diskrepanzen lassen sich auch durch eine andere Wahl der Parameter $H_{\max}$, Γ_0 und τ_c nicht gleichzeitig beheben.

Schlußbemerkung

Die Mössbauerspektren von Alaunen des Typs



können für $x \geq 0,5$ durch zeitlich fluktuierende Hüllenspins der Fe^{3+} -Ionen erklärt werden. Die aus den Spektren ermittelten Hüllenspin-korrelationszeiten $\tau_c \approx \tau'_c$ hängen von x ab. Im reinen Eisenammoniumalaun $x=1$ beträgt τ_c etwa $1,8 \cdot 10^{-9}$ s. Eine Abhängigkeit von der makroskopischen Magnetisierung der Probe ist nach Fig. 5 nicht zuverlässig erkennbar. Die Korrelationszeiten des Alauns mit $x=0,5$ sind fast doppelt so groß wie die des Alauns mit $x=1$, so daß $\tau_c \cdot x \approx \text{const.}$ Diese Relation läßt vermuten, daß die für die Spinfluktuationen verantwortliche Wechselwirkung mit der dritten Potenz der Entfernung abfällt, wie es z. B. für magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung der Fall ist. Tatsächlich ergeben Spinwellenrechnungen⁷ für den reinen Eisenammoniumalaun mit magnetischer Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den Fe^{3+} -Ionen Korrelationszeiten $\tau_c = \tau'_c = 0,7 \cdot 10^{-9}$ s der beobachteten Größenordnung. Da die Spinwellenrechnungen nur abschätzenden Charakter haben, ist die geringe Diskrepanz mit den Meßdaten nicht relevant.

Das Spinverhalten im Alaun mit $x=0,26$ ist von demjenigen in Alaunen mit $x \geq 0,5$ grundverschieden. Die Mössbauerspektren lassen sich zwar qualitativ mit dem Spinflipmodell⁹ beschreiben, allerdings nur mit Korrelationszeiten τ_c , die viel zu groß sind, um mit der Regel $\tau_c \cdot x \approx \text{const.}$ vereinbar zu sein. Außerdem ist die Anpassung der gerechneten Spektren an die gemessenen nicht quantitativ durchführbar. Das

Spinflipmodell erweist sich in diesem Bereich also als unzureichend. Für nicht zu große x -Werte bietet sich statt dessen folgendes Modell an: Die Fe^{3+} -Ionen bilden mit ihren nächsten Nachbarn Cluster unterschiedlicher Größe. Die Fe-Spins innerhalb eines Clusters sind untereinander und an das äußere Magnetfeld gekoppelt. Das innere Magnetfeld am Kernort hängt dann von der Clustergröße, der Spinkopplung innerhalb des Clusters und der Einstellung des Clusterdrehimpulses im äußeren Magnetfeld ab. Ein solches Modell kann die beobachteten Mössbauerspektren des Alauns mit $x=0,26$ befriedigend beschreiben, wie eine spätere Arbeit zeigen soll.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die einen großen Teil der verwendeten Geräte zur Verfügung gestellt hat.

Dipl.-Phys. Werner Bruckner
Farbwerke Hoechst
D-6230 Frankfurt-Höchst

Prof. Dr. H. Wegener
Dr. Gerhard Ritter
Physikalisches Institut II der Universität
D-8520 Erlangen, Glückstr. 10

LEBENS LAUF

Ich wurde am 19. Februar 1940 als Sohn des Gastwirts Otto Bruckner und seiner Ehefrau Rosel, geb. Eckardt in Coburg geboren. Vom Herbst 1946 an besuchte ich die Volksschule in Unnersdorf bei Staffelstein, von 1950 bis 1956 die Oberrealschule in Coburg und ab 1956 die Oberrealschule in Bayreuth, wo ich 1959 die Reifeprüfung ablegte.

Vom Wintersemester 1959/60 an studierte ich an der Universität Erlangen Mathematik und Physik. In den Semesterferien war ich mehrfach in Industrielabors als Praktikant tätig. Im November 1962 bestand ich die Diplom-Vorprüfung für Physiker. Während des Sommersemesters 1964 begann ich bei Prof. Dr. H. Wegener meine Diplomarbeit und legte im Juli 1966 die Diplom-Hauptprüfung für Physiker ab.

Seit September 1966 bin ich am Physikalischen Institut der Universität Erlangen-Nürnberg bei Prof. Dr. H. Wegener als wissenschaftliche Hilfskraft angestellt. In dieser Zeit ist die vorliegende Arbeit entstanden.

